



Perfectionnements à la fabrication de produits réfractaires électrofondus contenant des oxydes minéraux.

Société dite : L'ÉLECTRO-RÉFRACTAIRE résidant en France (Seine).

Demandé le 7 juillet 1958, à 16^h 24^m, à Paris.

Délivré le 14 septembre 1959. — Publié le 24 février 1960.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

Dans les industries verrières ou sidérurgiques on utilise, pour réaliser des revêtements d'appareils divers, des produits réfractaires qui sont obtenus par fusion au four électrique de certains oxydes minéraux ou de mélanges de tels oxydes tels que : silice, alumine, zircone, oxyde de chrome, magnésie, oxydes alcalins, etc., puis par coulée de la masse fondue dans des moules, où cette masse se solidifie à la forme finale du produit ou objet à réaliser.

Au cours de la fabrication ou de l'usage de ces produits réfractaires, des défauts, parfois assez graves, se sont révélés. C'est ainsi que dans l'industrie verrière on a constaté dans de nombreux cas que des bulles de gaz se forment dans le verre fondu au contact de ce verre avec le revêtement réfractaire. En sidérurgie, ces produits ont donné lieu à des fragmentations ou à des écaillages prématurés, entraînant la mise hors d'usage des revêtements de fours pour lesquels ces produits étaient employés.

Jusqu'ici ces défauts étaient restés inexplicables.

La demanderesse a essayé d'y remédier et elle a trouvé qu'ils peuvent être diminués et même évités, en effectuant la fusion des oxydes minéraux au four électrique selon un mode opératoire particulier, qui fait l'objet de la présente invention.

Cette fusion était effectuée jusqu'à présent en faisant marcher le four électrique « en resistor », électrodes plongeant dans la charge, car cette marche paraissait la plus avantageuse, en raison de la très haute température nécessaire à la fusion d'oxydes très réfractaires. Cependant la demanderesse a trouvé que cette marche en resistor doit être évitée, car si elle fournit un produit compact, ce produit donne lieu à des bulles au contact avec le verre, ou bien se fissure dans les fours métallurgiques. Le chauffage doit avoir lieu sous l'effet d'un arc jaillissant au-dessus du bain, entre celui-ci et au moins une électrode écartée de ce bain, la longueur de cet arc étant adaptée pour éviter la réduction des oxydes de la charge par le carbone des électrodes.

8 - 41664

La demanderesse a, en effet, observé, à la suite de nombreuses expériences, que les défauts constatés coïncidaient avec une réduction de certains oxydes et elle a pensé que cette réduction provenait du carbone des électrodes, dans la marche dite « en resistor », ou dans la marche en arc court.

En électro-metallurgie, on sait que les arcs entre électrodes de carbone ont une action très réductrice quand ils sont courts, tandis que lorsqu'ils sont longs, le carbone provenant des électrodes est brûlé sur le trajet de sorte que l'action réductrice s'atténue, du moins quand l'arc jaillit dans une atmosphère oxydante, à l'air libre par exemple.

On ne pouvait pas prévoir, toutefois, que les défauts particuliers de bullage et de fissuration constatés avec les produits réfractaires à base d'oxydes minéraux, étaient dus à une action réductrice, particulièrement à celle du carbone car dans l'industrie verrière, par exemple, les phénomènes de bullage peuvent avoir des causes multiples. La suppression ou l'atténuation de ces défauts, par l'utilisation d'un arc assez long, entre la charge et la ou les électrodes, de manière que le carbone émis par les électrodes ait le temps de brûler avant d'atteindre le bain est donc un résultat particulier imprévu, dans l'application de l'arc long à la fusion des produits réfractaires à base d'oxydes minéraux.

La demanderesse a observé, de plus, que si l'arc extérieur convient à l'atténuation du défaut de bullage, les produits peuvent avoir encore le défaut d'une certaine porosité.

Elle a trouvé que pour combattre cette porosité, il convient que le bain soit soumis à un brassage, au cours de l'opération de fusion.

Ce brassage peut découler de l'action de l'arc lui-même s'il est convenablement réglé.

La demanderesse a ainsi remarqué qu'avec un arc court, tel qu'il se produit dans les instants qui suivent le moment où l'électrode est écartée du bain et où l'arc s'amorce, la surface du bain reste

Prix du fascicule : 1 NF

calme, tandis que si on allonge l'arc en écartant progressivement l'électrode du bain et si l'intensité de courant de l'arc est convenablement réglée, il arrive un moment où une intense agitation est visible à la surface du bain. Cette agitation et la longueur correspondante de l'arc coïncident d'ailleurs souvent avec le phénomène de l'arc sifflant.

De plus, quand il existe plusieurs électrodes, disposées de telle manière que le courant arrivant par l'une d'elles passe au bain par un arc, traverse ensuite une certaine partie du bain et revient à l'autre électrode par un deuxième arc, il peut être avantageux, afin d'obtenir l'arc long convenable, pour une tension électrique donnée, d'utiliser des électrodes de diamètre faible et de régler l'intervalle entre les pointes d'électrodes à la valeur minimum, au-dessous de laquelle un arc a tendance à s'amorcer directement entre les électrodes, sans atteindre le bain.

La demanderesse a trouvé qu'en opérant dans ces conditions, on obtient des produits qui sont compacts, qui ne donnent pas de bulles dans le verre fondu venant à leur contact et qui ont enfin une bonne tenue dans les fours, notamment dans les fours métallurgiques.

Le brassage peut aussi être réalisé par des moyens autres que l'arc lui-même, notamment en faisant barboter dans le bain un courant de gaz, qu'il y a intérêt à choisir oxydant (air ou oxygène par exemple), ou bien en ajoutant au bain des corps dégageant des gaz, en particulier du peroxyde de sodium ou des substances analogues, capables de dégager de l'oxygène. On pourrait aussi recourir à un brassage électromagnétique par courants de Foucault.

L'invention s'applique avec succès à des mélanges d'oxydes minéraux de compositions diverses.

La demanderesse l'a utilisé notamment, à l'intérieur de ses usines, pour la préparation de produits réfractaires contenant de la zircone et de l'alumine dans une proportion totale supérieure à 65 %, la teneur en zircone variant de 0 à 90 % et la teneur en silice étant inférieure à 30 %.

Par exemple, on obtient des produits de haute qualité en fondant et traitant au four électrique, comme il a été dit, des charges contenant :

ZrO_2 : 33 % à 54 %;

SiO_2 : 13 % à 2 %;

Na_2O : 1,5 % à 0,28 %;

Al_2O_3 : 50 % à 36 %;

$Fe_2O_3 + TiO_2 < 1,5$ %.

Les produits réalisés selon l'invention avec ces compositions sont blancs ou jaune ivoire, tandis qu'avec la marche en resistor ou en arc extérieur court ils ont une coloration grisâtre.

Naturellement ces exemples ne sont pas limitatifs.

On connaît déjà — et la demanderesse a contribué par ses recherches à leur développement —

des zirkites artificielles obtenues en réduisant du zircon (silicate naturel de zirconium) par le carbone (voir notamment demande de brevet français déposée le 18 février 1958 par la demanderesse pour « Procédé de préparation de produits réfractaires contenant de la zircone et de l'alumine, et produits ainsi obtenus »).

Ces zirkites, à haute teneur en zircone, sont utilisables notamment pour fabriquer les produits répondant aux compositions numériques indiquées ci-dessus. Bien que du fait même de leur mode de préparation, elles puissent contenir du carbone et des produits de réduction et être, par suite, susceptibles de donner lieu au phénomène de bullage constaté, on a trouvé qu'en appliquant le procédé objet de l'invention, on pouvait supprimer ce phénomène nuisible, grâce à l'action combinée d'un arc assez long ne produisant pas, par lui-même, de réduction et d'un brassage favorisant, au cours de la fusion, la réoxydation des produits.

Des prélèvements effectués au cours de l'opération de fusion, permettent de déterminer le temps pendant lequel il y a lieu de poursuivre celle-ci pour obtenir les qualités désirées de compacité et d'oxydation.

RÉSUMÉ

1° Procédé de préparation de produits réfractaires par fusion au four électrique d'une charge contenant un ou plusieurs oxydes minéraux, caractérisé en ce que la chaleur de fusion est fournie par un arc électrique extérieur à la charge, cet arc jaillissant entre la charge et au moins une électrode écartée de cette charge et sa longueur étant réglée pour que son action réductrice soit réduite au minimum, la charge fondue étant, en outre, soumise à un brassage.

2° Des modes de réalisation du procédé pouvant présenter les particularités suivantes prises séparément ou en combinaison :

a. La longueur de l'arc et l'intensité du courant électrique qui l'engendre, sont réglées de manière que le brassage de la charge fondue résulte de l'arc lui-même;

b. Le brassage est effectué en faisant barboter un gaz à travers la charge fondue, de préférence un gaz oxydant;

c. Un corps dégageant de l'oxygène est ajouté à la charge;

d. On donne à l'arc une longueur telle qu'il soit sifflant;

e. Quand il existe plusieurs électrodes dont chacune engendre un arc entre elle et la charge fondue, l'intervalle entre ces électrodes est réglé juste au-dessus de la valeur pour laquelle un arc tend à s'amorcer directement entre les électrodes.

3° L'application particulière du procédé à la pré-

paration des produits réfractaires contenant de la
zircone obtenue par réduction du zircon.
4° A titre de produits industriels nouveaux, les

produits réfractaires de qualité ainsi obtenus, en
particulier les produits blancs ou jaune ivoire à
base de zircone et d'alumine.

Société dite : L'ÉLECTRO-RÉFRACTAIRE

Par procuration :

P. REGIMBEAU et L.-A. DE BOISSE